

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-288862

(43)Date of publication of application : 28.11.1990

(51)Int.Cl. C07D213/79  
 C07D213/55  
 C07D213/63  
 C07D237/14  
 C07D237/24  
 C07D239/26  
 C07D239/28  
 C07D241/12  
 C07D241/24  
 C09K 19/34  
 C09K 19/54

(21)Application number : 01-161065

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.1989

(72)Inventor : TAKEDA MAKOTO  
 SAITO MASAKI  
 WADA NORIKO  
 INUI YUKIYOSHI  
 TANIGUCHI HIROSHI  
 ISOMURA KAZUAKI  
 MARUYAMA NOBUYOSHI

(30)Priority

Priority number : 64 13340	Priority date : 23.01.1989	Priority country : JP
64 16634	26.01.1989	JP
64 16635	26.01.1989	JP
64 35685	15.02.1989	JP
64 37827	17.02.1989	JP

## (54) NEW OPTICALLY ACTIVE COMPOUND

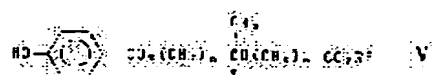
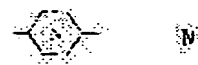
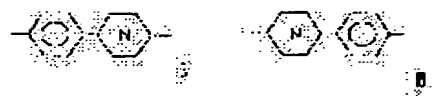
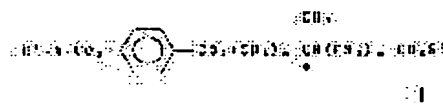
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The compound of formula I (R1 is 6-18C alkyl or alkoxy; A is group of formula II or formula III (the group of formula IV is nitrogen containing heteroaromatic group); n is 0 or 1; m is 0 or 1; R2 is 1-12C alkyl; \*represents asymmetric C).

EXAMPLE: 5-(4-Hexylphenyl)-2-pyridinecarboxylic acid  
 (R)-4-[1-(methoxycarbonyl) ethoxycarbonyl]phenyl ester.

USE: An electro-optical element. It has excellent physical and chemical stability, gives a ferroelectric liquid crystal as it is or as a mixture with other compound, has low temperature range of chiral smectic C phase and exhibits quick response.

PREPARATION: The compound of formula I can be produced by esterifying an optically active phenol compound of formula V with a carboxylic acid of formula



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

R1-A-CO<sub>2</sub>H or its acid chloride.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-288862

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月28日

C 07 D 213/79  
213/55  
213/638314-4C  
8314-4C  
8314-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全17頁)

⑭ 発明の名称 新規な光学活性化合物

⑯ 特 願 平1-161065

⑰ 出 願 平1(1989)6月23日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)1月23日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-13340

㉑ 発 明 者 武 田 眞 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内

㉒ 発 明 者 斎 藤 正 喜 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内

㉓ 発 明 者 和 田 典 子 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内

㉔ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉕ 代 理 人 弁理士 山本 隆也  
最終頁に続く

## 明 細 書

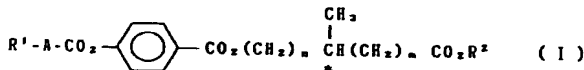
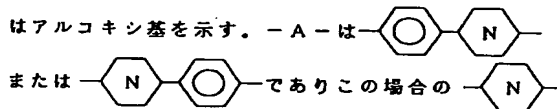
## 1. 発明の名称

新規な光学活性化合物

## 2. 特許請求の範囲

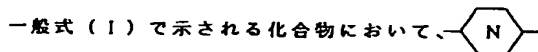
(1)

一般式(1)

(式中、R<sup>1</sup>は炭素数6～18のアルキル基または

は含窒素ヘテロ芳香環を示す。nは0または1、mは0または1、R<sup>2</sup>は炭素数1～12のアルキル基、xを付したCは不斉炭素原子を示す。)で表される光学活性化合物。

(2)



がピリジン環またはピリミジン環またはピラジン環である特許請求の範囲第1項記載の光学活性化合物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な光学活性化合物に関するものである。本発明の化合物は、それ自体または他の液晶化合物とブレンドして電気光学素子として使用される。

(従来の技術)

現在、液晶表示素子はその低電圧駆動性、低消費電力性および小型、薄型化などの観点から各種の表示素子として広く使用されている。

現在のところ、実用化されているほとんどが、ネマチック液晶を用いたTN(Twisted Nematic)型の表示素子である。しかし、この表示方式は応答速度が高々数msecのオーダーで遅いといった欠点があり、最近に至って、強誘電性スメクチック液晶を用いれば、より高速な応答が得られることがわかってきた。

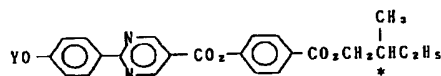
強誘電性スメクチック液晶は、1975年 R.B. Meyer らにより開発された4-(4-n-デシロキシベンジリデンアミノ)ケイ皮酸-2-メチルブチルエステル(以下、DOBAMBC と略記する)を代表例とする化合物であり、そのカイラルスメクチックC相において、強誘電性を示すことを特徴とするものである(ジュールナル・ド・フィジーク(J.Physique), 3'6, L-63 (1975))。

最近、N.A. Clark ら(アプライド・フィジックス・レターズ (Appl. Phys. Lett.), 36, 899 (1980))によって、DOBAMBC の薄膜セルにおいて、 $\mu\text{sec}$  オーダーの高速応答性が見いだされたことを契機に、強誘電性スメクチック液晶はその高速応答性を利用して液晶テレビ等のディスプレイ用のみならず、光プリンターヘッド、光フーリエ変換素子、ライトバルブ等のオプトエレクトロニクス関連素子の素材用にも使用可能な材料として注目を集めている。

しかしながら、現在知られている強誘電性液晶では単一組成で実用に供されるような広い温度

範囲を有するものを得ることは困難であり、数種類の材料をブレンドすることによって、カイラルスメクチックC相の温度範囲を拡大する方法が用いられているが、その強誘電性液晶や適切な配合材の種類は少なく性能的にも不十分な状態にあり、実用化に至っていないのが現状である。

なお、フェニル含窒素ヘテロ芳香環カルボン酸のフェニルエステルとして次の化合物が知られている(特開昭62-149669号公報)。



(但し、Yはn-ヘキシル基、またはn-オクチル基、あるいはn-デシル基を示し、\*は付したCは不斉炭素原子を示す。)

しかしながら、前式の化合物はカイラルスメクチックC相の温度範囲が極めて高く、実用上使用し難いものである。

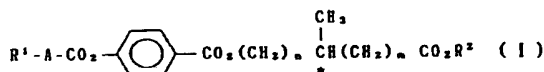
(発明が解決しようとする課題)

本発明は、前記DOBAMBC やその後に提案されたいくつかの化合物の問題点を解決して、物理的化

学的安定性に優れ、単独あるいは他の化合物との混合により温度範囲が低く、高速応答性に優れた化合物を提供するものである。

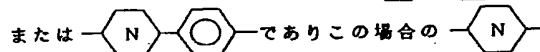
(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は一般式(I)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数5~18のアルキル基また

はアルコキシ基を示す。-A-は



または

は含窒素ヘテロ芳香環を示す。nは0または1、mは0または1、R<sup>2</sup>は炭素数1~12のアルキル基、\*を付したCは不斉炭素原子を示す。)で表される光学活性化合物を提供するものである。

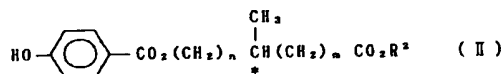
本発明の化合物は例えばDOBAMBC と異なり、シフ塩基を持たないため物理的・化学的に安定であり、単独あるいは他の化合物との混合により強誘電性液晶となり、温度範囲が低く、高速応答性に

優れるという特徴を有している。

(化合物の製造方法)

本発明の化合物は、例えば、次に述べる方法によって製造することができる。

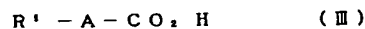
一般式(II)



(ここでn、m、R<sup>2</sup>、および\*を付したCは式(I)に同義である。)

で表される光学活性フェノール化合物に、

一般式(III)



(ここでR<sup>1</sup>、および-A-は式(I)に同義である。)

で表されるカルボン酸あるいはカルボン酸の活性誘導体である酸クロリドを反応させることによって製造できる。

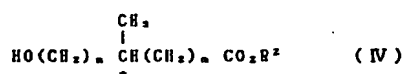
カルボン酸を用いるエステル化反応は、脱水剤としてジシクロヘキシルカーボジイミド(DCC)などを使用し、カルボン酸活性化触媒として、

N,N-ジメチル-4-アミノピリジンなどを使用し、溶媒としてクロロホルム、塩化メチレンなどを使用する。反応温度は0~100℃で、反応時間は1~24時間である。

酸クロリドを用いるエステル化反応は、脱塩化水素剤としてピリジン、トリエチルアミンなど塩基性物質を使用し、溶媒としてヘキサン、トルエン、ジエチルエーテルなどを使用する。反応温度は0~130℃で、反応時間は1~24時間である。

一般式(II)の光学活性フェノール化合物は、p-ベンジルオキシ安息香酸あるいはp-ベンジルオキシ安息香酸クロリドを、

一般式(IV)



(ここでn、m、R<sup>2</sup>、および\*を付したCは式(I)に同義である。)

で表される光学活性アルコール化合物とエステル化反応させて後、保護基であるベンジルエーテルを水素化分解する方法などによって容易に合成す

7

たは1である。ピリジン環であるものの具体例として、

- ①: 5-(4-ヘキシルフェニル)-2-ピリジンカルボン酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ②: 5-(4-ドデシルオキシフェニル)-2-ピリジンカルボン酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ③: 2-(4-オクタデシルフェニル)-5-ピリジンカルボン酸-(S)-4-(2-ドデシルオキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

があげられる。


ピリダジン環であるものの具体例として、

- ④: 3-(4-(9-メチルデシル)フェニル)-6-ピリダジンカルボン酸-(S)-4-(2-イソプロポキシカルボニル-2-メチル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

9


ることができる。


一般式(III)の化合物は公知の方法により合成

することができる。たとえば、がピリジ

ン環のものはヒミヤ、ゲテロツィクリチエスキフ、ソエジニエーニイ(ХИМИЯ · ГЕТЕРОЦИ

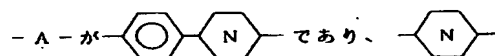
КЛИЧЕСКИХ · СОЕДИНЕНИЯ), 888(1980)、

がピリミジン環のものは特公昭55-6632

号公報など、がピラジン環のものは日

本化学会春期年会講演予稿集、41106(1988)などに公知である。

前記一般式(I)で表される光学活性化合物の代表例としては、下記の①~⑨の化合物があげられる。



の例としてはピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環があげられる。n、mは0ま

8

があげられる。

ピリミジン環であるものの具体例として、

- ⑤: 2-(4-ヘキシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(S)-4-(3-tert-ブトキシカルボニル-2-メチル)プロポキシカルボニル)フェニルエステル
- ⑥: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ⑦: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(R)-4-(1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ⑧: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピリミジンカルボン酸-(S)-4-(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル
- ⑨: 5-(4-オクタデシルフェニル)-2-ピリミジンカルボン酸-(S)-4-(3-(3

10

ーメチルプトキシカルボニル) - 2 - メチル)  
プロボキシカルボニル) フェニルエステル  
があげられる。

ピラジン環であるものの具体例として、

- ⑩: 2 - ( 4 - ( 9 - メチルデシルオキシ) フェ  
ニル) - 5 - ピラジンカルボン酸 - (S) - 4 -  
[ ( 2 - ( 3 - メチルプトキシカルボニル)  
- 2 - メチル) エトキシカルボニル] フェニ  
ルエステル
- ⑪: 2 - ( 4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ピラジンカルボン酸 - (S) - 4 - ( 1 - ( メト  
キシカルボニル) エトキシカルボニル) フェ  
ニルエステル
- ⑫: 2 - ( 4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ピラジンカルボン酸 - (S) - 4 - ( 1 - ( エト  
キシカルボニル) エトキシカルボニル) フェ  
ニルエステル
- ⑬: 2 - ( 4 - トリデシルフェニル) - 5 - ピラ  
ジンカルボン酸 - (S) - 4 - ( 1 - ( メトキシ  
カルボニル) エトキシカルボニル) フェニル

1 1

の例としてはピリジン環、ピリダジン環、ピリミ  
ジン環、ピラジン環があげられる。n, m は 0 ま  
たは 1 である。

ピリジン環であるものの具体例として、

- ⑭: 4 - ( 2 - ( 9 - メチルデシルオキシ) ピリ  
ジン - 5 - イル) - 安息香酸 - (R) - 4 - ( ( 2 -  
tert - ブトキシカルボニル - 1 - メチル)  
エトキシカルボニル) フェニルエステル
- ⑮: 4 - ( 5 - オクタデシルオキシピリジン - 2  
- イル) - 安息香酸 - (R) - 4 - ( 1 - ( イソ  
プロボキシカルボニル) エトキシカルボニル)  
フェニルエステル

があげられる。

ピリダジン環であるものの具体例として、

- ⑯: 4 - ( 3 - ヘキシルオキシピリダジン - 6 -  
イル) - 安息香酸 - (R) - 4 - ( 1 - ( ドデシ  
ルオキシカルボニル) エトキシカルボニル)  
フェニルエステル

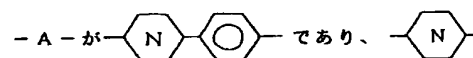
があげられる。

ピリミジン環であるものの具体例として、

エステル

- ⑰: 2 - ( 4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ピラジンカルボン酸 - (R) - 4 - ( ( 2 - メト  
キシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカル  
ボニル) フェニルエステル
- ⑱: 2 - ( 4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ピラジンカルボン酸 - (R) - 4 - ( ( 2 - エト  
キシカルボニル - 1 - メチル) エトキシカル  
ボニル) フェニルエステル
- ⑲: 2 - ( 4 - トリデシルフェニル) - 5 - ピラ  
ジンカルボン酸 - (R) - 4 - ( ( 2 - メトキシ  
カルボニル - 1 - メチル) エトキシカルボニ  
ル) フェニルエステル
- ⑳: 2 - ( 4 - ドデシルオキシフェニル) - 5 -  
ピラジンカルボン酸 - (S) - 4 - ( ( 2 - メト  
キシカルボニル - 2 - メチル) エトキシカル  
ボニル) フェニルエステル

があげられる。



1 2

- ㉑: 4 - ( 5 - ( 9 - メチルデシル) ピリミジン  
- 2 - イル) - 安息香酸 - (R) - 4 - ( ( 2 -  
メトキシカルボニル - 1 - メチル) エトキシ  
カルボニル) フェニルエステル
- ㉒: 4 - ( 5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (R) - 4 - ( 1 - ( メトキシカル  
ボニル) エトキシカルボニル) フェニルエス  
テル
- ㉓: 4 - ( 5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (S) - 4 - ( 1 - ( エトキシカル  
ボニル) エトキシカルボニル) フェニルエス  
テル
- ㉔: 4 - ( 5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (S) - 4 - ( 1 - ( ブトキシカル  
ボニル) エトキシカルボニル) フェニルエス  
テル
- ㉕: 4 - ( 5 - ドデシルピリミジン - 2 - イル)  
- 安息香酸 - (S) - 4 - ( 1 - ( イソプロボキ  
シカルボニル) エトキシカルボニル) フェニ  
ルエステル

1 3

1 4



- ⑫: 4-(5-ドデシルピリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(R)-4-[(2-メトキシカル  
ボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]  
フェニルエステル
- ⑬: 4-(5-ドデシルピリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(R)-4-[(2-エトキシカルボ  
ニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フ  
ェニルエステル
- ⑭: 4-(5-ドデシルピリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(S)-4-[(2-メトキシカル  
ボニル-2-メチル)エトキシカルボニル]  
フェニルエステル
- ⑮: 4-(5-トリデシルピリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(R)-4-[(1-(メトキシカル  
ボニル)エトキシカルボニル)フェニルエ  
ステル
- ⑯: 4-(5-トリデシルピリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(S)-4-[(1-(エトキシカル  
ボニル)エトキシカルボニル)フェニルエ  
ステル

15

があげられる。

ピラジン環であるものの具体例として

- ⑩: 4-(2-ヘキシルピラジン-5-イル)-  
安息香酸-(S)-4-[(3-ドデシルカルボ  
ニル-2-メチル)プロボキシカルボニル]  
フェニルエステル

があげられる。

これらの化合物の中で特に好ましいものは、

- ②: 5-(4-ドデシルオキシフェニル)-2-  
ピリジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(メト  
キシカルボニル)エトキシカルボニル)フェ  
ニルエステル
- ⑥: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-  
ピリミジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(メ  
トキシカルボニル)エトキシカルボニル)フ  
ェニルエステル
- ⑦: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-  
ピリミジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(エ  
トキシカルボニル)エトキシカルボニル)フ  
ェニルエステル

17

- ⑪: 4-(5-トリデシルピリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(S)-4-[(1-(ブトキシカル  
ボニル)エトキシカルボニル)フェニルエ  
ステル
- ⑫: 4-(5-トリデシルピリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(S)-4-[(1-(イソプロボキ  
シカルボニル)エトキシカルボニル)フェ  
ニルエステル
- ⑬: 4-(5-トリデシルピリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(R)-4-[(2-エトキシカル  
ボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]  
フェニルエステル
- ⑭: 4-(5-トリデシルピリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(S)-4-[(2-メトキシカル  
ボニル-2-メチル)エトキシカルボニル]  
フェニルエステル
- ⑮: 4-(2-オクタデシルピリミジン-5-イ  
ル)-安息香酸-(S)-4-[(2-メトキシ  
カルボニル-2-メチル)エトキシカルボ  
ニル)フェニルエステル

16

- ⑩: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-  
ピラジンカルボン酸-(S)-4-[(1-(メト  
キシカルボニル)エトキシカルボニル)フェ  
ニルエステル
- ⑫: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-  
ピラジンカルボン酸-(S)-4-[(1-(エト  
キシカルボニル)エトキシカルボニル)フェ  
ニルエステル
- ⑬: 2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラ  
ジンカルボン酸-(R)-4-[(1-(メトキシ  
カルボニル)エトキシカルボニル)フェニ  
ルエステル
- ⑭: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-  
ピラジンカルボン酸-(R)-4-[(2-メト  
キシカルボニル-1-メチル)エトキシカル  
ボニル)フェニルエステル
- ⑮: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-  
ピラジンカルボン酸-(R)-4-[(2-エト  
キシカルボニル-1-メチル)エトキシカル  
ボニル)フェニルエステル

18

- ⑮: 2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-[(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ⑯: 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(S)-4-[(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ⑰: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ⑱: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-(1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ㉑: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-(1-(ブトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

19

- ㉒: 4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-(1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ㉓: 4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-(1-(ブトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ㉔: 4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ㉕: 4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-[(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ㉖: 4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-[(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

21

- ㉗: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-(1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ㉘: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-[(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ㉙: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-[(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ㉚: 4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(S)-4-[(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル
- ㉛: 4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息香酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

20

である。

〔実施例〕

以下実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の相転移温度の測定と相の同定は、DSC測定と偏光顕微鏡観察により実施した。Cry は結晶相、Sc<sup>\*</sup> はカイラルスメクチックC相、S<sub>a</sub> はスメクチックA相、C<sub>h</sub> はコレステリック相、Isoは等方相を表し、X<sub>ℓ</sub> (ℓは自然数)は帰属不明の相を表す。

実施例1.

5-(4-ドデシルオキシフェニル)-2-ピラジンカルボン酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

(イ)(R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチルの製造

200 ml 丸底フラスコに4-ベンジルオキシ安息香酸4.57g(20.0mmol)および(R)-乳酸メチル2.29g(22.0mmol)およびN,N-ジメチル-4-アミノビリジン0.24g(2.0mmol)お

22

よび塩化メチレン 50 ml を入れ、25℃でかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド 4.54 g (22.0 mmol) を入れ、25℃で 20 時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、50 ml の水での洗浄を 3 回行い、次に 50 ml の 5% 酢酸水溶液での洗浄を 3 回行い、再び 50 ml の水での洗浄を 3 回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶剤：クロロホルム）により目的物 4.52 g (14.4 mmol) を得た。収率は 72% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDC<sub>2</sub> 2, δ [ppm]  
1.60(3H,d), 3.77(3H,s), 5.10(2H,s), 5.27(1H,q), 6.97(2H,d), 7.37(5H,m), 8.00(2H,d)  
IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3100~2850, 1760, 1720, 1610, 1510, 1460, 1330, 1260, 1120, 850, 780, 740, 700

(ロ) (R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチルの製造

水素供給ガスビュレットを備えた 100 ml 丸底フラスコに、(イ) で得た (R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチル 3.14 g (10.0 mmol) および 5% Pd-カーボン 0.5 g および酢酸 20 ml を入れ、水素雰囲気下 25℃で 5 時間反応させた。

反応終了後固体を濾去し、減圧で有機溶剤を除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶剤：クロロホルム）により目的物 1.80 g (8.0 mmol) を得た。収率は 80% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDC<sub>2</sub> 2, δ [ppm]  
1.63(3H,d), 3.78(3H,s), 5.30(1H,q), 6.80(2H,d), 7.90(2H,d)

IR NaCl 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3380, 3030, 2990, 2950, 1760, 1715, 1610, 1595, 1515, 1450, 1270, 850, 815, 775, 700

(ハ) 目的物の製造

50 ml 丸底フラスコに (ロ) で得た (R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)

23

エチル 98.7 mg (0.44 mmol) および 5-(4-ドデシルオキシフェニル)-2-ビリジincarボン酸 153.4 mg (0.40 mmol) および N,N-ジメチル-4-アミノビリジン 4.9 mg (0.04 mmol) および塩化メチレン 5 ml を入れ、25℃でかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド 90.8 mg (0.44 mmol) を入れ、25℃で 18 時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、5 ml の水での洗浄を 3 回行い、次に 5 ml の 5% 酢酸水溶液での洗浄を 3 回行い、再び 5 ml の水での洗浄を 3 回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶剤：クロロホルム）により精製し、さらにヘキサンから再結晶により目的物 28.9 mg (0.049 mmol) を得た。収率は、用いた 5-(4-ドデシルオキシフェニル)-2-ビリジincarボン酸基準で 12% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDC<sub>2</sub> 2, δ [ppm]  
0.88(3H,t), 1.18~1.42(16H,m), 1.48(2H,m), 1.64(3H,d), 1.83(2H,m), 3.79(3H,s), 4.03

25

24

(2H,t), 5.36(1H,q), 7.05(2H,d), 7.39(2H,d), 7.61(2H,d), 8.05(1H,dd), 8.19(2H,d), 8.31(1H,d), 9.03(1H,d)

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
2980, 2850, 2800, 1740, 1710, 1595, 1260, 1070, 825, 775, 755, 730, 710, 680

相転移温度 [℃] DSC 測定  
偏光顕微鏡観察

Cry  $\xrightleftharpoons[4.5]{8.9}$  Sc \*  $\xrightleftharpoons[1.18]{1.19}$  Sa  $\xrightleftharpoons[1.58]{1.59}$  Iso

実施例 2.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリジincarボン酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

50 ml 丸底フラスコに実施例 1 の (ロ) で得た (R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチル 98.7 mg (0.44 mmol) および 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビ

26

リミジンカルボン酸 149.0mg (0.40mmol) および N,N-ジメチル-4-アミノピリジン 4.9mg (0.040mmol) および塩化メチレン 5ml を入れ、25℃でかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド 90.8mg (0.44mmol) を入れ、25℃で18時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、5mlの水での洗浄を3回行い、次に5mlの5%酢酸水溶液での洗浄を3回行い、再び5mlの水での洗浄を3回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:クロロホルム)により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物 141.6mg (0.25mmol) を得た。収率は、用いた 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン酸基準で61%であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  [ppm]  
0.88(3H,t), 1.20~1.45(16H,m), 1.52(2H,m),  
1.65(3H,d), 1.83(2H,m), 3.79(3H,s), 4.06  
(2H,t), 5.37(1H,q), 7.03(2H,d), 7.37(2H,d),

27

(2H,s), 5.26(1H,q), 6.96(2H,d), 7.37(5H,m),  
8.01(2H,d)

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3050~2850, 1740, 1705, 1590, 1495,  
1250, 1205, 1090, 850, 830, 760, 725,  
685, 650

得られた (S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(エトキシカルボニル)エチル 10mmol を使用して、実施例1の(ロ)と同様に実施して、(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(エトキシカルボニル)エチルを得た。収率は83%であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  [ppm]  
1.30(3H,t), 1.62(3H,d), 4.23(2H,q), 5.29  
(1H,q), 6.82(2H,d), 7.93(2H,d)

IR NaCl 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3380, 2990, 2950, 1750, 1740, 1720,  
1610, 1595, 1515, 1275, 1220, 850,  
815, 770, 750, 700

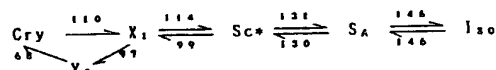
得られた (S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(エトキシカルボニル)エチル 0.44mmol を使用

29

8.20(2H,d), 8.52(2H,d), 9.41(2H,s)

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3000~2750, 1750, 1720, 1610, 1580,  
1430, 1270, 1095, 855, 800, 770

相転移温度 (℃) DSC測定  
偏光顕微鏡観察



実施例3.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン酸-(S)-4-[1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

実施例1において、(イ)での(R)-乳酸メチルの代わりに(S)-乳酸エチルを使用して、実施例1の(イ)と同様に実施して、(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(エトキシカルボニル)エチルを得た。収率は79%であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  [ppm]  
1.26(3H,t), 1.60(3H,d), 4.21(2H,q), 5.11

28

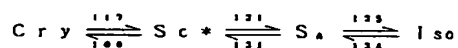
して、実施例1の(ハ)と同様に実施して、2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン酸-(S)-4-[1-(エトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステルを得た。収率は、用いた 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン酸基準で69%であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDCl<sub>3</sub>  $\delta$  [ppm]  
0.88(3H,t), 1.20~1.45(19H,m), 1.52(2H,m),  
1.65(3H,d), 1.83(2H,m), 4.06(2H,t),  
4.25(2H,q), 5.34(1H,q), 7.03(2H,d), 7.36  
(2H,d), 8.20(2H,d), 8.52(2H,d), 9.41(2H,s)

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3000~2750, 1755, 1715, 1600, 1570,  
1425, 1380, 1250, 1200, 865, 840,  
790, 760, 750

相転移温度 (℃) DSC測定  
偏光顕微鏡観察

30



## 実施例 4.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン酸-( $\frac{6}{S}$ )-4-[1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

実施例 1 において、(イ)での(R)-乳酸メチルの代わりに(S)-乳酸イソプロピルを使用して、実施例 1 の(イ)と同様に実施して、(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-(イソプロポキシカルボニル)エチルを得た。収率は 48%であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDC  $\ell_2$ ,  $\delta$  [ppm]  
1.22(3H,d), 1.25(3H,d), 1.60(3H,d), 5.06(1H,m), 5.11(2H,s), 5.27(1H,q), 6.97(2H,d), 7.37(5H,m), 8.01(2H,d)

IR NaCl  $\ell$  波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
3050~2850, 1760, 1720, 1610, 1510, 1455, 1330, 1260, 1120, 855, 780, 745, 705

得られた(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1

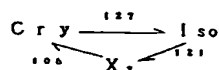
3 1

酸基準で 64%であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDC  $\ell_2$ ,  $\delta$  [ppm]  
0.88(3H,t), 1.20~2.00(29H,m), 1.63(3H,d), 4.03(2H,t), 5.07(1H,m), 5.25(1H,q), 6.97(2H,d), 7.30(2H,d), 8.13(2H,d), 8.47(2H,d), 9.33(2H,s)

IR KBr disk 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
3000~2750, 1750, 1720, 1605, 1575, 1500, 1430, 1250, 1205, 1155, 1085, 1015, 870, 840, 795, 765, 750

相転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ] DSC測定  
偏光顕微鏡観察



## 実施例 5.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸-(R)-4-[1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

50 ml 丸底フラスコに実施例 1 の(ロ)で得

3 3

-(イソプロポキシカルボニル)エチル 10 mmol を使用して、実施例 1 の(ロ)と同様に実施して、(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(イソプロポキシカルボニル)エチルを得た。収率は 81%であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDC  $\ell_2$ ,  $\delta$  [ppm]  
1.23(3H,d), 1.26(3H,d), 1.60(3H,d), 5.07(1H,m), 5.22(1H,q), 6.75(2H,d), 7.87(2H,d)  
IR KBr disk 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
3380, 3030, 2950, 1760, 1700, 1600, 1580, 1505, 1450, 1380, 1265, 1230, 1085, 840, 765, 750, 685

得られた(S)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(イソプロポキシカルボニル)エチル 0.44 mmol を使用して、実施例 1 の(ハ)と同様に実施して、2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン酸-(S)-4-[1-(イソプロポキシカルボニル)エトキシカルボニル]フェニルエステルを得た。収率は、用いた 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビリミジンカルボン

3 2

た(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシカルボニル)エチル 86.3 mg (0.39 mmol) および 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸 134.6 mg (0.35 mmol) および N,N-ジメチル-4-アミノピリジン 4.3 mg (0.035 mmol) および塩化メチレン 5 ml を入れ、25 $^{\circ}\text{C}$ でかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド 79.4 mg (0.39 mmol) を入れ、25 $^{\circ}\text{C}$ で 18 時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、5 ml の水での洗浄を 3 回行い、次に 5 ml の 5% 酢酸水溶液での洗浄を 3 回行い、再び 5 ml の水での洗浄を 3 回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:クロロホルム)により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物 27.6 mg (0.047 mmol) を得た。収率は、用いた 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ビラジンカルボン酸基準で 13%であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDC  $\ell_2$ ,  $\delta$  [ppm]

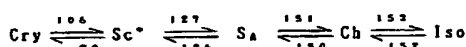
3 4

0.88(3H,t), 1.20 ~ 1.40(18H,m), 1.49(3H,m),  
1.65(3H,d), 1.83(2H,m), 3.79(3H,s), 4.05  
(2H,t), 5.36(1H,q), 7.06(2H,d), 7.40(2H,d),  
8.13(2H,d), 8.21(2H,d), 9.16(1H,s), 9.41  
(1H,s)

I R K B r disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3070, 2930, 2860, 1755, 1736, 1608, 1270,  
1185, 1095, 895, 840, 800, 760

M S F A B 法 m/e (相対強度)  
591(40, MH<sup>+</sup>), 590(10, M<sup>+</sup>), 487(10), 367(100)  
相転移温度 (°C) D S C 測定

偏光顕微鏡観察



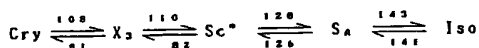
#### 実施例 6.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピ  
ラジンカルボン酸-(S)-4-(1-(エトキシカル  
ボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
実施例 3 において、実施例 1 の (ロ) と同様に  
実施して得られた (S)-4-ヒドロキシ安息香酸-

3 5

367(100)

相転移温度 (°C) D S C 測定  
偏光顕微鏡観察



#### 実施例 7.

2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジ  
ンカルボン酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボ  
ニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
実施例 1 において、(ハ)での 2-(4-ドデ  
シルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸  
の代わりに 2-(4-トリデシルフェニル)-5-  
ピラジンカルボン酸を使用して、実施例 1 の  
(ハ)と同様に実施して、2-(4-トリデシル  
フェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-  
(1-(メトキシカルボニル)エトキシカルボ  
ニル)フェニルエステルを得た。収率は、用いた 2-  
(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカ  
ルボン酸基準で 12% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm]

3 7

1-(エトキシカルボニル)エチル 0.39 mmol を  
使用して、実施例 1 の (ハ) と同様に実施して、  
2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラ  
ジンカルボン酸-(S)-4-(1-(エトキシカル  
ボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル  
を得た。収率は、用いた 2-(4-ドデシルオキ  
シフェニル)-5-ピラジンカルボン酸基準で  
30% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm]

0.88(3H,t), 1.20 ~ 1.40(19H,m), 1.49(2H,m),  
1.65(3H,d), 1.82(2H,m), 4.06(2H,t), 4.25  
(2H,q), 5.34(1H,q), 7.06(2H,d), 7.40(2H,d),  
8.13(2H,d), 8.21(2H,d), 9.16(1H,s), 9.41  
(1H,s)

I R K B r disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3070, 2930, 2860, 1765, 1755, 1733,  
1610, 1510, 1470, 1270, 1190, 1100,  
895, 840, 800, 755

M S F A B 法 m/e (相対強度)  
605(60, MH<sup>+</sup>), 604(20, M<sup>+</sup>), 487(15),

3 6

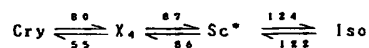
0.88(3H,t), 1.20 ~ 1.45(20H,m), 1.65(3H,d),  
1.65(2H,m), 2.71(2H,t), 3.79(3H,s), 5.37  
(1H,q), 7.39(2H,d), 7.40(2H,d), 8.07(2H,d),  
8.21(2H,d), 9.21(1H,s), 9.46(1H,s)

I R K B r disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)

3080, 2930, 2860, 1750, 1720, 1605,  
1525, 1510, 1475, 1420, 1275, 1170,  
1110, 835, 795, 770, 720, 695

M S F A B 法 m/e (相対強度)  
589(75, MH<sup>+</sup>), 588(10, M<sup>+</sup>), 485(40),  
365(100)

相転移温度 (°C) D S C 測定  
偏光顕微鏡観察



#### 実施例 8.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピ  
ラジンカルボン酸-(R)-4-(1-(2-メトキシ  
カルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル)フ  
ェニルエステル

3 8

(イ) (R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチルの製造

200 ml 丸底フラスコに4-ベンジルオキシ安息香酸6.85g (30.0 mmol) および(R)-3-ヒドロキシ酪酸メチル3.90g (33.0 mmol) およびN,N-ジメチル-4-アミノピリジン0.37g (3.0 mmol) および塩化メチレン75 ml を入れ、25℃でかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド6.81g (33.0 mmol) を入れ、25℃で20時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、50 ml の水での洗浄を3回行い、次に50 ml の5%酢酸水溶液での洗浄を3回行い、再び50 ml の水での洗浄を3回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:クロロホルム)により目的物1.94g (5.9 mmol) を得た。収率は20%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm] 1.37(3H,d), 2.67(2H,m), 3.60(3H,s), 5.03

(2H,s), 5.42(1H,m), 6.90(2H,d), 7.30(5H,s), 7.87(2H,d)

I R NaCl 波数 (cm<sup>-1</sup>) 3080, 3040, 2990, 2950, 1740, 1715, 1610, 1585, 1515, 1460, 1255, 1170, 915, 850, 770, 740, 700

(ロ) (R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチルの製造

水素供給ガスビュレットを備えた100 ml 丸底フラスコに、(イ)で得た(R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチル1.94g (5.9 mmol) および5% Pdカーボン0.3g および酢酸12 ml を入れ、水素雰囲気下25℃で5時間反応させた。

反応終了後固体を濾去し、減圧で有機溶剤を除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:クロロホルム)により目的物1.05g (4.6 mmol) を得た。収率は78%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm]

39

1.43(3H,d), 2.65(1H,dd), 2.80(1H,dd), 3.69(3H,s), 5.50(1H,m), 6.85(2H,d), 7.88(2H,d)

I R NaCl 波数 (cm<sup>-1</sup>) 3380, 3040, 3000, 2960, 1740, 1720, 1610, 1595, 1515, 1440, 1280, 1010, 930, 850, 775, 700

(ハ) 目的物の製造

50 ml 丸底フラスコに2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸126.9 mg (0.33 mmol) と塩化チオニル431.9 mg (3.63 mmol) を入れ、2時間還流した。反応後過剰の塩化チオニルを減圧留去した。残留物に、エーテル2 ml とピリジン78.3 mg (0.99 mmol) と(ロ)で得た(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチル86.5 mg (0.36 mmol) を入れ、25℃で19時間反応させた。

反応終了後、塩化メチレン10 ml を入れ、25 ml の水での洗浄を2回行い、次に25 ml

の0.5規定塩酸での洗浄を2回行い、さらに25 ml の0.5規定水酸化ナトリウム水溶液での洗浄を2回行った。その後、再び25 ml の水での洗浄を2回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶剤:塩化メチレン/ジエチルエーテル=20/1)により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物37.6 mg (0.062 mmol) を得た。収率は、用いた2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸基準で19%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm] 0.83(3H,t), 1.27(16H,m), 1.46(5H,m), 1.84(2H,m), 2.66(1H,dd), 2.82(1H,dd), 3.70(3H,s), 4.06(2H,t), 5.53(1H,m), 7.06(2H,d), 7.37(2H,d), 8.12(2H,d), 8.13(2H,d), 9.16(1H,s), 9.41(1H,s)

I R KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>) 3100, 2950, 2880, 1760, 1740, 1720, 1615, 1590, 1570, 1530, 1510, 1480, 1280, 1170, 1100, 890, 850, 805, 780,

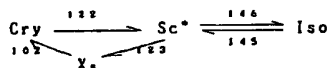
41

42

760, 725, 695, 660, 635

MS FAB法 m/e (相対強度)  
605(80, MH<sup>+</sup>), 604(20, M<sup>+</sup>), 487(25),  
367(100)

相転移温度 (°C) DSC測定  
偏光顕微鏡観察



## 実施例 9.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-[(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

実施例 8 において、(イ)での(R)-3-ヒドロキシ酪酸メチルの代わりに(R)-3-ヒドロキシ酪酸エチルを使用して、実施例 8 の(イ)と同様に実施して、(R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エチルを得た。収率は 19%であった。

4 3

3370, 3050, 3000, 2950, 1740, 1715,  
1610, 1595, 1520, 1280, 1170, 1100,  
855, 775, 700

得られた(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エチル 0.36 mmol を使用して、実施例 8 の(ハ)と同様に実施して、2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-[(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステルを得た。収率は、用いた 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸基準で 22%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCCl<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.88(3H, t), 1.20~1.45(19H, m), 1.45~1.60  
(5H, m), 1.83(2H, m), 2.65(1H, dd), 2.80  
(1H, dd), 4.06(2H, t), 4.15(2H, q), 5.54  
(1H, m), 7.06(2H, d), 7.37(2H, d), 8.12(2H, d),  
8.14(2H, d), 9.16(1H, s), 9.41(1H, s)  
IR KBr disk 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
3100, 3070, 2920, 2850, 1750, 1735,

4 5

<sup>1</sup>H-NMR CDCCl<sub>3</sub> δ [ppm]

1.23(3H, t), 1.45(3H, d), 2.70(2H, m), 4.13  
(2H, q), 5.13(2H, s), 5.50(1H, m), 6.97(2H, d),  
7.43(5H, s), 7.97(2H, d)

IR KBr disk 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
3080, 3040, 2990, 2950, 1740, 1715,  
1610, 1580, 1510, 1255, 920, 850,  
770, 740, 700

MS FAS法 m/e (相対強度)  
343(40, MH<sup>+</sup>), 342(15, M<sup>+</sup>), 211(100)

得られた(R)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エチル 5.6 mmol を使用して、実施例 8 の(ロ)と同様に実施して、(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-エトキシカルボニル-1-メチル)エチルを得た。収率は 71%であった。

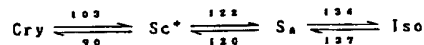
<sup>1</sup>H-NMR CDCCl<sub>3</sub> δ [ppm]  
1.21(3H, t), 1.42(2H, d), 2.67(2H, m), 4.13  
(2H, q), 5.48(1H, m), 6.83(2H, d), 7.90(2H, d)  
IR NaCl 波数 [cm<sup>-1</sup>]

4 4

1710, 1605, 1580, 1560, 1520, 1470,  
1270, 1165, 1090, 920, 885, 840, 795,  
775, 755, 720, 690

MS EI法 m/e (相対強度)  
618(10, M<sup>+</sup>), 367(100)

相転移温度 (°C) DSC測定  
偏光顕微鏡観察



## 実施例 10.

2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(R)-4-[(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エトキシカルボニル]フェニルエステル

50 mL 丸底フラスコに実施例 8 の(ロ)で得た(R)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-1-メチル)エチル 65.5 mg (0.28 mmol) および 2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸 95.6 mg (0.25 mmol) および N,N-ジメチル-4-アミノピリジン 3.1 mg

4 6



(0.025mmol) および塩化メチレン 20 ml を入れ、25℃でかくはんした。この混合物にジシクロヘキシルカーボジイミド 56.7mg (0.28mmol) を入れ、25℃で18時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、10 ml の水で洗浄を3回行い、次に10 ml の5%酢酸水溶液での洗浄を3回行い、再び10 ml の水での洗浄を3回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶剤：塩化メチレン/ジエチルエーテル=20/1）により精製し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物 17.6mg (0.029mmol) を得た。収率は、用いた2-(4-トリデシルフェニル)-5-ピラジンカルボン酸基準で12%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.88(3H,t), 1.20~1.45(20H,m), 1.48(3H,d), 1.64(2H,m), 2.66(2H,dd), 2.71(2H,t), 2.82(2H,dd), 3.69(3H,s), 5.53(1H,m), 7.39(2H,d), 7.40(2H,d), 8.07(2H,d), 8.21(2H,d), 9.21(1H,s), 9.46(1H,s)

47

32.0g (269mmol) を入れ、2時間還流した。反応後過剰の塩化チオニルを減圧留去した。残留物に、ジエチルエーテル 40 ml とピリジン 3.05g (38.5mmol) と(S)-3-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸-メチル 4.55g (38.5mmol) を入れ、25℃で19時間反応させた。

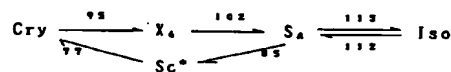
反応終了後、ジエチルエーテル 50 ml を入れ、50 ml の水での洗浄を1回行い、次に50 ml の2%規定硫酸水溶液での洗浄を1回行い、さらに50 ml の0.5%規定水酸化ナトリウム水溶液での洗浄を1回行った。その後、再び50 ml の水での洗浄を1回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム）により目的物 9.92g (30.2mmol) を得た。収率は、86%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCl<sub>3</sub> δ [ppm]  
1.25(3H,d), 2.90(1H,m), 3.68(3H,s), 4.40(2H,d), 5.06(2H,s), 6.92(2H,d), 7.34(5H,m), 7.88(2H,d)

IR NaCl 波数 (cm<sup>-1</sup>)

49

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3080, 2960, 2930, 2860, 1760, 1740,  
1720, 1610, 1580, 1565, 1510, 1470,  
1280, 1095, 930, 890, 840, 795, 780,  
760, 720, 690  
MS EI法 m/e (相対強度)  
602(10, M<sup>+</sup>), 365(100)  
相転移温度 [℃] DSC測定  
偏光顕微鏡観察



実施例 11.

2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸-(S)-4-(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エトキシカルボニルフェニルエステル

(イ) (S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エチルの製法

200 ml 丸底フラスコに4-ベンジルオキシ安息香酸 7.99g (35.0mmol) と塩化チオニル

48

3080, 3040, 2990, 2960, 2890, 1740,  
1720, 1610, 1580, 1510, 1455, 1255,  
1170, 1105, 1010, 910, 850, 820, 770,  
740, 700

MS EI法 m/e (相対強度)  
328(3, M<sup>+</sup>), 297(0.5), 211(4), 91(100)  
(ロ) (S)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エチルの製造

水素供給ガスビュレットを備えた100 ml 丸底フラスコに、(イ)で得た(S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-2-メチル)エチル 9.90g (30.0mmol) および5%Pdカーボン 1.5g および酢酸 60 ml を入れ、水素雰囲気下25℃で5時間反応させた。

反応終了後固体を濾去し、減圧で有機溶剤を除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム/酢酸エチル=5/1）により目的物 5.54g (23.3mmol) を得た。収率は78%であった。

50

$^1\text{H-NMR}$  CDC $\ell_2$   $\delta$  [ppm]  
1.30(3H,d), 2.97(1H,m), 3.73(3H,s), 4.43  
(2H,d), 6.90(2H,d), 7.87(2H,d),

I R NaCl 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
3380, 3080, 3040, 2990, 2960, 1740,  
1715, 1610, 1595, 1515, 1440, 1280,  
1220, 990, 940, 910, 855, 770, 700

MS EI法 m/e (相対強度)  
238(20, M $^+$ ), 138(80), 121(100)

## (ハ) 目的物の製造

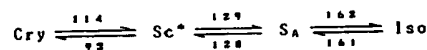
50 mL 丸底フラスコに 2-(4-ドデシル  
オキシフェニル)-5-ピラジンカルボン酸 126.9  
mg (0.33 mmol) と塩化チオニル 2.4 g (20  
mmol) を入れ、2 時間還流した。反応後過剰の塩  
化チオニルを減圧留去した。残留物に、トルエン  
3 mL とピリジン 78.3 mg (0.99 mmol) と (ロ)  
で得た (S)-4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メト  
キシカルボニル-2-メチル) エチル 82.6 mg  
(0.35 mmol) を入れ、25℃で 19 時間反応さ  
せた。

5 1

1610, 1560, 1520, 1470, 1280, 920, 885,  
840, 820, 800, 775, 760, 720, 690, 630

MS EI法 m/e (相対強度)  
604(5, M $^+$ ), 367(60), 121(100)

相転移温度 (℃) DSC測定  
偏光顕微鏡観察



## 実施例 12.

4-(5-ドデシルピリジン-2-イル)-安  
息香酸-(R)-4-(1-(メトキシカルボニル)  
エトキシカルボニル)フェニルエステル

50 mL 丸底フラスコに実施例 1 の (ロ) で得  
た (R)-4-ヒドロキシ安息香酸-1-(メトキシ  
カルボニル) エチル 86.3 mg (0.39 mmol) およ  
び 4-(5-ドデシルピリジン-2-イル) 安  
息香酸 128.9 mg (0.35 mmol) および N,N-ジメ  
チル-4-アミノピリジン 4.3 mg (0.035 mmol)  
および塩化メチレン 20 mL を入れ、25℃でか  
くはんした。この混合物にジシロヘキシルカー

5 3

反応終了後、塩化メチレン 10 mL を入れ、  
25 mL の水での洗浄を 2 回行い、次に 25 mL  
の 0.5 規定塩酸での洗浄を 2 回行い、さらに 25  
mL の 0.5 規定水酸化ナトリウム水溶液での洗浄  
を 1 回行った。その後、再び 25 mL の水での洗  
浄を 2 回行った。減圧で有機溶剤を除去した後、  
シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチ  
レン/ジエチルエーテル=20/1) により精製  
し、さらにヘキサンからの再結晶により目的物  
39.6 mg (0.065 mmol) を得た。収率は、用い  
た 2-(4-ドデシルオキシフェニル)-5-ピ  
ラジンカルボン酸基準で 20% であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDC $\ell_2$   $\delta$  [ppm]  
0.88(3H,t), 1.15~1.45(19H,m), 1.49  
(2H,m), 1.83(2H,m), 2.97(1H,m), 3.74(3H,s),  
4.06(2H,t), 4.48(2H,m), 7.06(2H,d), 7.38  
(2H,d), 8.12(2H,d), 8.12(2H,d), 9.16(1H,s),  
9.41(1H,s)

I R KBr disk 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
3070, 2920, 2860, 1750, 1730, 1720,

5 2

ボジイミド 79.4 mg (0.39 mmol) を入れ、25  
℃で 18 時間反応させた。

反応終了後、固体を濾去し、5 mL の水で洗浄  
を 3 回行い、次に 5 mL の 5% 酢酸水溶液での洗  
浄を 3 回行い、再び 5 mL の水での洗浄を 3 回行  
った。減圧で有機溶剤を除去した後、シリカゲル  
カラムクロマトグラフィー (溶剤: 塩化メチレン  
/ジエチルエーテル=20/1) により精製し、  
さらにヘキサンからの再結晶により目的物 90.0  
mg (0.16 mmol) を得た。収率は、用いた 4-  
(5-ドデシルピリジン-2-イル) 安息香酸  
基準で 45% であった。

$^1\text{H-NMR}$  CDC $\ell_2$   $\delta$  [ppm]  
0.88(3H,t), 1.26~1.40(18H,m), 1.64~  
1.70(5H,m), 2.67(2H,t), 3.79(3H,s), 5.37  
(1H,q), 7.36(2H,d), 8.19(2H,d), 8.32(2H,d),  
8.59(2H,d), 8.69(2H,s)

I R KBr disk 波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
3000~2850, 1735, 1720, 1605, 1595,  
1430, 1270, 1080, 890, 870, 810, 770,

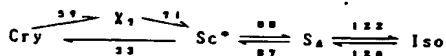
5 4

750, 700

MS EI法 m/e (相対強度)  
574(3, M<sup>+</sup>), 474(30), 351(100)

相転移温度 (°C) DSC測定

偏光顕微鏡観察



実施例 13.

4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-  
安息香酸-(S)-4-(1-(イソプロポキシカル  
ボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステル

実施例 4 において、実施例 1 の (ロ) と同様に  
実施して得られた (S)-4-ヒドロキシ安息香酸-  
1-(イソプロポキシカルボニル)エチル 0.36  
mmol を使用して、実施例 1 の (ハ) と同様に実施  
して、4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-  
安息香酸-(S)-4-(1-(イソプロポキシカル  
ボニル)エトキシカルボニル)フェニルエステ  
ルを得た。収率は、用いた 4-(5-ドデシルビ  
リミジン-2-イル)安息香酸基準で 41% であ

5 5

代わりに (S)-乳酸ブチルを使用して、実施例 1 の  
(イ) と同様に実施して、(S)-4-ベンジルオキ  
シ安息香酸-1-(ブトキシカルボニル)エチル  
を得た。収率は 79% であった。

得られた (S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-  
(ブトキシカルボニル)エチルを使用して、実  
施例 1 の (ロ) と同様に実施して、(S)-4-ヒド  
ロキシ安息香酸-1-(ブトキシカルボニル)エ  
チルを得た。収率は 84% であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCI<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.80~1.65(10H, m), 4.18(2H, t), 5.28(1H, q),  
6.75(2H, d), 7.92(2H, d),

IR NaCl 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3300, 3000~2900, 1720, 1605, 1280,  
1220, 1170, 850, 780

得られた (S)-4-ベンジルオキシ安息香酸-1-  
(ブトキシカルボニル)エチルを使用して、実  
施例 1 の (ハ) と同様に実施して、4-(5-ド  
デシルビリミジン-2-イル)安息香酸-(S)-4-  
(1-(ブトキシカルボニル)エトキシカルボ

5 7

った。

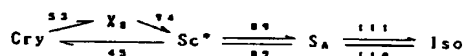
<sup>1</sup>H-NMR CDCI<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.88(3H, t), 1.25~1.35(24H, m), 1.62~1.70  
(5H, m), 2.66(2H, t), 5.10(1H, m), 5.29  
(1H, q), 7.36(2H, d), 8.19(2H, d), 8.32  
(2H, d), 8.59(2H, d), 8.69(2H, s)

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
3000~2870, 1740, 1730, 1605, 1580,  
1430, 1280, 1080, 900, 870, 760

MS FAB法 m/e (相対強度)  
603(30, M<sup>+</sup>), 471(20), 351(100)

相転移温度 (°C) DSC測定

偏光顕微鏡観察



実施例 14.

4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-  
安息香酸-(S)-4-(1-(ブトキシカルボニル)  
エトキシカルボニル)フェニルエステル

実施例 1 において、(イ) での (R)-乳酸メチルの

5 6

ニル)フェニルエステルを得た。収率は、用いた  
4-(5-ドデシルビリミジン-2-イル)-  
安息香酸基準で 69% であった。

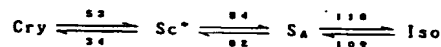
<sup>1</sup>H-NMR CDCI<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.86~0.95(6H, m), 1.26~1.43(20H, m), 1.61  
~1.70(7H, m), 2.67(2H, d), 4.19(2H, m), 5.34  
(1H, q), 7.36(2H, d), 8.19(2H, d), 8.32(2H, d),  
8.59(2H, d), 8.69(2H, s)

IR KBr disk 波数 (cm<sup>-1</sup>)  
2980~2860, 1760, 1740, 1720, 1610,  
1590, 1440, 1260, 1210, 900, 880, 760

MS EI法 m/e (相対強度)  
616(3, M<sup>+</sup>), 471(10), 351(100)

相転移温度 (°C) DSC測定

偏光顕微鏡観察



実施例 15.

4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-  
安息香酸-(R)-4-(2-エトキシカルボニ

5 8

ル-1-メチル) エトキシカルボニル] フェニル  
エステル

実施例 9 において、実施例 1 の (ロ) と同様  
に実施して得られた (R)-4-ヒドロキシ安息香酸  
-(2-エトキシカルボニル-1-メチル) エチ  
ルを使用して、実施例 1 の (ハ) と同様に実施し  
て、4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(R)-4-[(2-エトキシカルボニ  
ル-1-メチル) エトキシカルボニル] フェニル  
エステルを得た。収率は、用いた 4-(5-トリ  
デシルビリミジン-2-イル) 安息香酸基準で  
39%であった。

<sup>1</sup>H-NMR CDCI<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.88(3H,d), 1.21 ~ 1.35(23H,m), 1.45(3H,d),  
1.68(2H,m), 2.62 ~ 2.83(4H,m), 4.15(2H,q),  
(1H,m), 7.33(2H,d), 8.12(2H,d), 8.31(2H,d),  
8.58(2H,d), 8.69(2H,s)  
IR KBr disk 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
2950 ~ 2800, 1720, 1700, 1600, 1570,  
1430, 1250, 1110, 860, 790, 740

59

<sup>1</sup>H-NMR CDCI<sub>3</sub> δ [ppm]  
0.88(3H,t), 1.26 ~ 1.35(23H,m), 1.68(2H,m),  
2.67(2H,t), 2.97(1H,m), 3.74(3H,s), 4.47  
(2H,m), 7.34(2H,d), 8.11(2H,d), 8.31(2H,d),  
8.58(2H,d), 8.69(2H,s)  
IR KBr disk 波数 [cm<sup>-1</sup>]  
2900 ~ 2800, 1730, 1600, 1430, 1250,  
1080, 870, 750

MS FAB法 m/e (相対強度)  
603(40, MH<sup>+</sup>), 485(14), 365(100)  
相転移温度 [°C] DSC測定  
偏光顕微鏡観察

Cry  $\xrightleftharpoons[5.1]{7.7}$  Sc\*  $\xrightleftharpoons[9.6]{8.7}$  Sa  $\xrightleftharpoons[12.4]{12.6}$  Iso

実施例 17.

実施例 1 で得た 5-(4-ドデシルオキシフェ  
ニル)-2-ビリジンカルボン酸-(R)-4-[(1-  
(メトキシカルボニル) エトキシカルボニル)  
フェニルエステルを、ポリイミドを配向膜とし  
ITO (Indium Tin Oxide) 膜を電極として設けた

61

MS EI法 m/e (相対強度)  
616(0.2, M<sup>+</sup>), 485(3), 365(100)  
相転移温度 [°C] DSC測定  
偏光顕微鏡観察

Cry  $\xrightleftharpoons[5.0]{7.7}$  Sc\*  $\xrightleftharpoons[9.6]{8.8}$  Sa  $\xrightleftharpoons[10.3]{10.4}$  Iso

実施例 16.

4-(5-トリデシルビリミジン-2-イル)  
-安息香酸-(S)-4-[(2-メトキシカルボニ  
ル-2-メチル) エトキシカルボニル] フェニル  
エステル

実施例 11 の (ロ) で得た (S)-4-ヒドロキ  
シ安息香酸-(2-メトキシカルボニル-2-メ  
チル) エチルを使用して、実施例 1 の (ハ) と同  
様に実施して、4-(5-トリデシルビリミジン  
-2-イル)-安息香酸-(S)-4-[(2-メト  
キシカルボニル-2-メチル) エトキシカルボニ  
ル] フェニルエステルを得た。収率は、用いた 4-  
(5-トリデシルビリミジン-2-イル)-安息  
香酸基準で 59%であった。

60

セル厚約 4 μm の液晶セルに封入し、電界と磁界  
により配向させて均一なモノドメインのカイラ  
ルスメクチック C 相を得た。交流電界をかけ、透過  
光強度が電界の変化に追従できなくなる周波数を  
測定し、その逆数より応答時間を求めた。75℃、  
7.0 V にて、200 μs の高速応答性が得られた。  
実施例 18.

実施例 2 で得た 2-(4-ドデシルオキシフェ  
ニル)-5-ビリジンカルボン酸-(R)-4-  
[(1-(メトキシカルボニル) エトキシカルボニ  
ル] フェニルエステルを、ポリイミドを配向膜と  
し ITO (Indium Tin Oxide) 膜を電極として設け  
たセル厚約 4 μm の液晶セルに封入し、電界と磁  
界により配向させて均一なモノドメインのカイラ  
ルスメクチック C 相を得た。交流電界をかけ、透  
過光強度が電界の変化に追従できなくなる周波数  
を測定し、その逆数より応答時間を求めた。122  
℃、7.5 V にて、25 μs の高速応答性が得られ  
た。

特許出願人 三菱油化株式会社

62

## 第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 07 D 237/14		6529-4C
237/24		6529-4C
239/26		6529-4C
239/28		6529-4C
241/12		6529-4C
241/24		6529-4C
C 09 K 19/34		6761-4H
19/54	B	6761-4H

優先権主張 ⑨平1(1989)1月26日⑩日本(JP)⑪特願 平1-16634  
 ⑨平1(1989)1月26日⑩日本(JP)⑪特願 平1-16635  
 ⑨平1(1989)2月15日⑩日本(JP)⑪特願 平1-35685  
 ⑨平1(1989)2月17日⑩日本(JP)⑪特願 平1-37827

⑫発明者 乾 至 良 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内  
 ⑫発明者 谷 口 宏 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学工学部内  
 ⑫発明者 磯 村 計 明 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学工学部内  
 ⑫発明者 丸 山 信 義 東京都調布市調布ヶ丘1-5-1 電気通信大学電気通信学部内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**